

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SURFACE TREATMENT METHOD FOR GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP2291125
Publication date: 1990-11-30
Inventor(s): KOTAKI MASAHIRO; others: 01
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others: 02
Requested Patent: ☐ JP2291125
Application Number: JP19890110960 19890429
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/302
EC Classification:
Equivalents: JP3002205B2

Abstract

PURPOSE: To execute a fine surface treatment effectively by a method wherein a semiconductor is etched by using silicon dioxide and/or aluminum oxide or a double structure of the two and a photoresist as a mask and by using a plasma of dichlorodifluoromethane gas.
CONSTITUTION: When specimens 30, 32 on which a mask of a laminated structure of a first mask layer 4 and a second mask layer 5, of prescribed shapes, has been formed on GaN are plasma-etched, the specimens 30, 32 are placed on an electrode 24 and a residual gas inside a reaction chamber 20 is then evacuated sufficiently by using a diffusion pump 19. After that, CCl₂F₂ gas is introduced into the reaction chamber 20 while a flow rate is being controlled by using a mass-flow controller 14. When high-frequency electric power is supplied between electrodes 24, 22, the introduced CCl₂F₂ gas is set to a plasma state by a glow discharge, and an etching operation of the specimens 30, 32 is started. By this etching operation, a photoresist of the second mask layer 5 is etched, and the first mask layer 4 is left. SiO₂ of this mask layer 4 is etched and removed. After this assembly has been cleaned, it is dried. A fine processed surface whose shape is slackened little can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑫ 公開特許公報(A) 平2-291125

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月30日

H 01 L 21/302

F

8223-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の表面加工方法

⑮ 特 願 平1-110960

⑯ 出 願 平1(1989)4月29日

⑰ 発 明 者 小 滝 正 宏 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 橋 本 雅 文 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑲ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 藤 谷 修

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の表面加工方法

2. 特許請求の範囲

$Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体上に選択的に形成された二酸化ケイ素 (SiO_2) 及び/又は酸化アルミニウム (Al_2O_3) から成る第1マスク層とその上に積層されたフォトリソグリスから成る第2マスク層又は前記第1マスク層をマスクとして、

ジクロロジフルオロメタン (CCl_2F_2) ガスのプラズマにより、

$Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体をエッチングすることによる表面加工方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体のドライエッチングによる表面加工方法に関する。

【従来技術】

従来、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体は青色の発光ダイオードや短波長領域の発光素子の材料とし

て注目されており、係る素子を作成する場合には、他の化合物半導体と同様にメサ、リセス等の表面加工技術を確立することが必要となっている。

$Al_xGa_{1-x}N$ 半導体は化学的に非常に安定な物質であり、他のⅢ-V族化合物半導体のエッチング液として通常使用される塩酸、硫酸、フッ化水素酸 (HF) 等の酸又はこれらの混合液には溶解しない。このため、 $Al_xGa_{1-x}N$ 半導体に関するエッチング技術は次の数少ない方法しか知られていない。

第1の方法は、苛性ソーダ、苛性カリ又はピロ硫酸カリウムを800℃以上に加熱した溶液を用いるウェットエッチングである。又、第2の方法は、0.1N苛性ソーダ溶液を用いた電解ジェットエッチングである。そして、第3の方法はリン酸と硫酸の混合比1:2~1:5の混合液を用いて、温度180℃~250℃においてウェットエッチングする方法である。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記第1及び第2の方法は、高温の腐蝕性物質を用いること等から、実用面での困難

性がある。又、第3の方法は、微妙な温度変化によりエッチング速度が大きく変化する等の問題があり、上記何れの方法も實用されるに至っていない。

又、上記の方法はいずれもウェットエッチングであるため、アンダーカットが発生すること等のウェットエッチング特有の欠点を解消することができない。

一方、 $Al_xGa_{1-x}N$ 半導体に関するドライエッチング方法については、全く知られた方法が存在しない。プラズマエッチングにおいて如何なる反応性のガスを選択すれば良いかは、反応機構がエッチングされる化合物半導体の原子の組合せや結晶構造に影響されるため、予測が出来ない。従って、既存の反応性ガスが $Al_xGa_{1-x}N$ 半導体にとってエッチングに効果があるか否かも予測することができない。又、マスク材には、エッチング速度が被エッチング物質よりも遅いものを使用する必要があるが、これもエッチングガスとの関係により決定されるものであって、従来の他の半導体の様式

- 3 -

前記第1マスク層をマスクとして、ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)ガスのプラズマにより、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体をエッチングすることによって表面加工を行うことである。

上記のプラズマエッチングは、通常、高周波電力を印加する電極を平行に配置し、その電極に被エッチング物体を配置した平行電極型装置や、高周波電力を印加する電極を円筒状に配置し、その円筒の断面に平行に被エッチング物体を配置した円筒電極型装置、その他の構成の装置を用いて行われる。又、ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)ガスをプラズマ状態にするには、上記平行電極型装置や円筒電極型装置では、電極間に高周波電力を印加することにより行われる。

【発明の効果】

後述の実施例で明らかにされるように、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体のエッチングにジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)ガスのプラズマが効果的であった。又、二酸化ケイ素(SiO_2)及び/又は酸化アルミニウム(Al_2O_3)の第1マスク層と

エッチングで使用されているマスク材が使用できるか否かは不明である。

そこで、本発明者等は $Al_xGa_{1-x}N$ 半導体のプラズマエッチングにおいて、その半導体やマスク材のエッチング速度と使用される反応ガスの種類やその他の条件について鋭意実験研究を行った結果、本発明を完成したものである。

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明者等は、マスクを二酸化ケイ素(SiO_2)及び/又は酸化アルミニウム(Al_2O_3)又は、それらとフォトレジストとの2重構造をマスクとして、ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)ガスのプラズマにより、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体をエッチングすると効果的な表面微細加工ができることを発見した。

従って、上記課題を解決するための発明の構成は、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体上に選択的に形成された二酸化ケイ素(SiO_2)及び/又は酸化アルミニウム(Al_2O_3)の第1マスク層とその上に積層されたフォトレジストから成る第2マスク層又は

- 4 -

その上に積層されたフォトレジストから成る第2マスク層とから成る2重構造又は第1マスク層が上記プラズマエッチングに対するマスクとして効果的であることが判明された。

又、上記プラズマエッチングを行っても、上記半導体に結晶欠陥を生じないことも判明された。

従って、本発明による表面加工方法により、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体を用いた素子、IC等の製造において、それらの生産性を大きく改善することができる。特に、I型GaN/N型GaN/ Al_2O_3 構造において、I型GaNを上記発明方法により部分的に除去することによりフリップチップ型の青色発光ダイオードを容易に製作できるようになった。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本実施例方法で使用されたGaN半導体は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により第1図(a)に示す構造に作成

- 5 -

- 174 -

- 6 -

R006868

された。

用いられたガスは、 NH_3 とキャリアガス H_2 とトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMG」と記す) とトリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMA」と記す) である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したc面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に設置されたサセプタに装着する。次に、反応室内の圧力を5 Torrに減圧し、 H_2 を流速0.3ℓ/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、温度を800℃まで低下させて、 H_2 を流速3ℓ/分、 NH_3 を流速2ℓ/分、TMAを 7×10^{-4} モル/分で供給して1分間熱処理した。この熱処理によりAlNのパッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

次に、1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板1の温度を1000℃に保持し、 H_2 を2.5ℓ/分、 NH_3 を1.5ℓ/分、TMGを 1.7×10^{-3} モル/分で100分間供給し、膜厚約5μmのGaN層

- 7 -

よってエッチングされないで、 SiO_2 のエッチングはGaNの上面で停止する。

次に、第1図(c)の試料30を純水で洗浄した後、乾燥して、第2図に示すプラズマエッチング装置を用いて露出した部分のGaN層3をエッチングした。

第2図に示す平行電極型装置において、反応室20を形成するステンレス製の真空容器10の側壁には、エッチング用のガスを導入する導入管12が連設されており、その導入管12はガス流速を可変できるマスフローコントローラ14を介して CCl_4/F_2 ガスを貯蔵したタンク16に接続されている。そして、 CCl_4/F_2 ガスがそのタンク16からマスフローコントローラ14を介して反応室20に導入される。

又、反応室20は放散ポンプ19により排気されており、反応室20の真空度は反応室20と放散ポンプ19との間に介在するコンダクタンスバルブ18により調整される。

一方、反応室20内には上下方向に対向して、

3を形成した。

次に、このようにして形成された試料を反応室から取り出し、GaN層3の上に SiO_2 をスパッタして第1マスク層4を3000Åの厚さに形成した。次に、その第1マスク層4の上にフォトリソistをスピナーで1.5μmの厚さに塗布し、90℃で30分間ベーキングして第2マスク層5を形成した。

次に、第1図(b)に示すように、微細加工のパターンに対応したマスク6を用いて第2マスク層5のフォトリソistを露光した後、そのフォトリソistを現像し、純水で十分に洗浄して、第1図(c)に示すように、露光部のフォトリソistが除去された試料を得た。

次に、この試料を120℃で30分間ベーキングした後、その試料をフッ化水素酸に2分間浸漬して、フォトリソistをマスクとして露出した部分の SiO_2 をエッチングして除去した。このようにして、第1図(c)に示すように、GaNの上に所定形状の第1マスク層4と第2マスク層5の積層構造から成るマスクを形成した。尚、GaNはフッ化水素酸に

- 8 -

フッ化樹脂により真空容器10から絶縁された電極22と電極24とが配設されている。そして、電極22は接地され、電極24には高周波電力が供給される。その高周波電力は周波数13.56MHzの高周波電源28から整合器26を介して供給される。

又、電極24の上には、第1図(c)に示す構成の試料30、32が設置される。

係る構成の装置において、プラズマエッチングを行う場合には、まず、電極24の上に試料30、32を設置した後、放散ポンプ19により反応室20内の残留ガスを十分に排気して、反応室20の真空度を 5×10^{-4} Torrにする。その後、 CCl_4/F_2 ガスがマスフローコントローラ14により流速10 cc/分に制御されて反応室20に導入され、コンダクタンスバルブ18により反応室20の真空度は精確に0.04 Torrに調整された。そして、電極24と電極22間に200W (0.41W/cm²) 高周波電力を供給すると、電極間でグロー放電が開始され、導入された CCl_4/F_2 ガスはプラズマ状態となり、試

- 9 -

- 175 -

- 10 -

R006869

料30、32のエッチングが開始された。

20分間エッチングした後、その試料30、32を装置から取り出した。この時、第2マスク層5のフォトリジストもエッチングされ、第1マスク層4が残った。この第1マスク層4のSiO₂をフッ化水素酸でエッチング除去して、純水洗浄をした後乾燥させて、第1図(ハ)に示すように、形状にダレの少ない深さ1.3 μmの微細加工表面を得ることができた。又、顕微鏡による表面写真を第4図に示す。エッチビットが現れず滑らかな表面が得られ、形状にダレが少ないことが分かる。

尚、上記のエッチング装置及びCCl₄F₃ガスを用いて、Ga₂N、SiO₂、Al₂O₃、フォトリジストをそれぞれエッチングして、それらのエッチング速度を測定した。その結果を第3図に示す。

その結果から分かるように、エッチング速度は、フォトリジストが1330 Å/分、Ga₂Nが660 Å/分、SiO₂が260 Å/分、Al₂O₃が80 Å/分であった。

上記の実施例において、20分エッチングすると、厚さ1.5 μmの第2マスク層5のフォトリジストは

約11.5分で完全に除去され、残り約8.5分で第1マスク層4のSiO₂が2200 Å除去される。しかしながら、第1マスク層4は3000 Åに形成されているので、十分にマスクとして機能する。

SiO₂だけでマスクを形成すると、その厚さをエッチングに耐える得る厚さにする必要があるが、SiO₂の積層速度が遅く、積層厚さに限界がある。そこで、SiO₂の上に十分にしかも容易に厚くできるフォトリジストを設けた2重構造にすることにより、効果的なマスクが実現される。

又、第3図の結果から分かるように、第1マスク層4にAl₂O₃を用いることもできる。その場合には、Al₂O₃を除去するためのエッチング液としては、フッ化水素酸とリン酸との混合液(混合比4:1)が用いられる。

更に、Al₂Nのエッチングも上記と同様にして行ったが、同様に良好な表面微細加工が行われた。このことから、本発明は一般式Al₂Ga_{1-x}N_x半導体の微細加工にも適用できることが判明した。

4. 図面の簡単な説明

- 11 -

- 12 -

第1図は本発明の表面加工方法を示した工程図。
第2図はその表面加工方法を行うエッチング装置を示した構成図。第3図はエッチング速度の測定図。第4図はエッチングした後のGa₂Nの表面の結晶構造を示す顕微鏡写真である。

- 1 ……サファイア基板 2 ……パッファ層
3 ……Ga₂N層 4 ……第1マスク層
5 ……第2マスク層 6 ……マスク 10 ……真空容器
12 ……吸入管 14 ……マスフローコントローラ
16 ……タンク 19 ……脱気ポンプ
18 ……コンダクタンスバルブ 22、24 ……電極
28 ……高周波電源

特許出願人 豊田合成株式会社
特許出願人 株式会社豊田中央研究所
特許出願人 新技術開発事業団
代理人 弁理士 藤谷 修

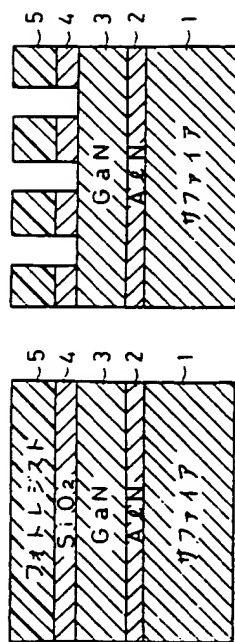
- 13 -

-176-

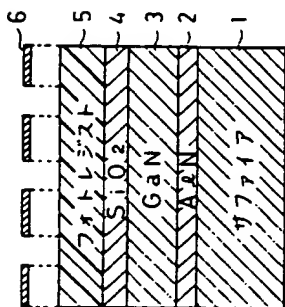
R006870

第 1 図

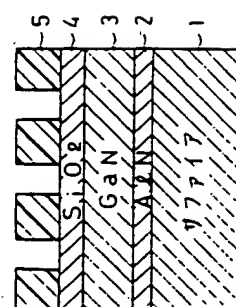
30



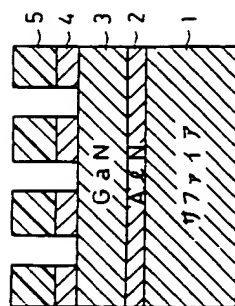
(a)



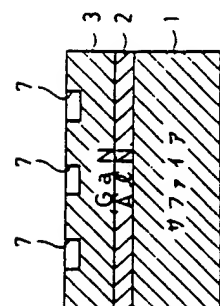
(b)



(c)

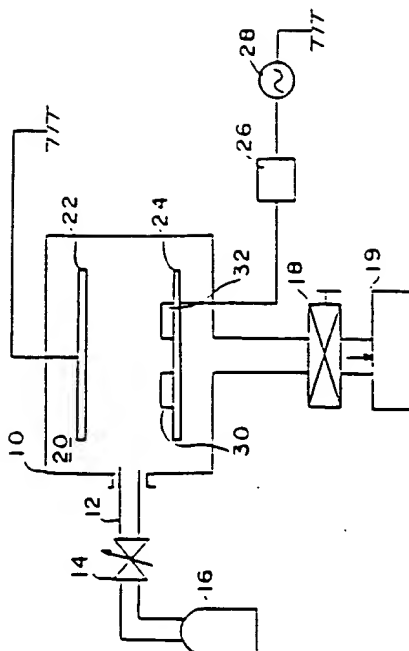


(d)

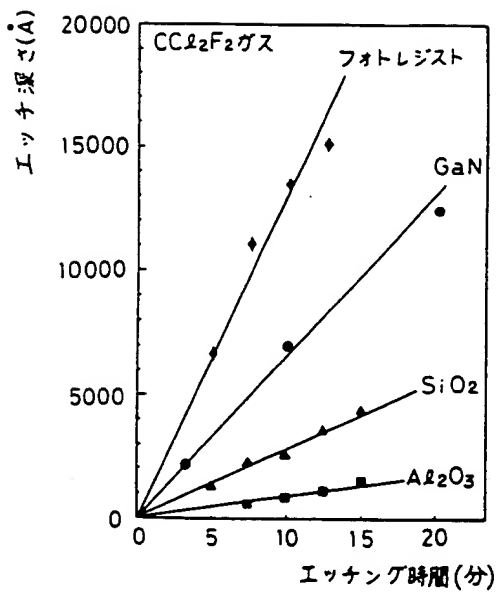


(e)

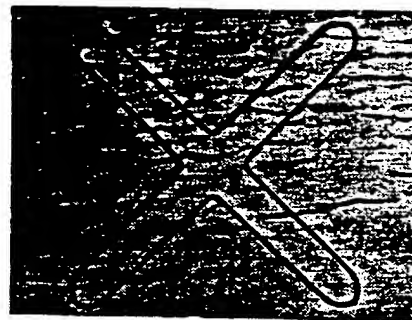
第 2 図



第 3 図



第 4 図



X400